



(19) RU⁽¹¹⁾ 2 060 804⁽¹³⁾ C1
 (51) МПК⁶ В 01 D 63/02

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
 ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 93044669/26, 17.09.1993

(46) Дата публикации: 27.05.1998

(56) Ссылки: Авторское свидетельство СССР N 1722212, кл. В 01D 63/02, 1992.

(71) Заявитель:
 Фирма "Торн Лтд"

(72) Изобретатель: Борщев А.П.,
 Айзенштейн Э.М., Кокин Н.И., Нечева
 Л.Н., Бенькова Г.Л., Крупенченко
 С.И., Казаков М.С., Гришков В.М., Рахманин
 Ю.А., Михайлова Р.И.

(73) Патентообладатель:
 Фирма "Торн Лтд"

(54) ПОЛОВОЛОКОННЫЙ МЕМБРАННЫЙ АППАРАТ

(57) Резюме:

Использование: процессы изготовления
 волоконных разделительных аппаратов
 для разделения жидких смесей методом
 нанофильтрации, водоподготовки (умягчение
 воды) в промышленности и получения
 экологически чистой питьевой воды в быту.
 Сущность изобретения: с помощью сочетания
 параллельной оси аппарата укладки
 волоконных мембран в мембранном

элементе, ограничением суммарного живого
 сечения порфорации в осевой трубке
 диапазоном в 600 - 900 мм² и уменьшением
 межволоконного (освободного) объема в
 мембранном элементе величиной менее 10%
 создают в аппарате благоприятные
 гидродинамические условия разделения,
 препятствующие образованию застойных зон,
 исключают явление осадкообразования. 1 ил.

RU 2 060 804 C1

RU 2 060 804 C1

Изобретение относится к разделению жидких смесей с помощью мембранных аппаратов на основе полволоконных мембран, в частности к разделению жидких смесей методом нанофильтрации.

Метод нанофильтрации вследствие более низкой степени очистки жидкостей (прежде всего воды) от растворенных солей, чем обратный осмос, позволяет получать экологически полноценную питьевую воду без дополнительного кондиционирования, обеспечивая международные стандарты ВОЗ (Всемирная организация здравоохранения) как по верхним, так и прежде всего по нижним пределам концентраций солей в питьевой воде. Для создания эффективного процесса мембранного разделения жидких смесей методом нанофильтрации наряду с эксплуатационными характеристиками используемых мембран, таких как селективность по различным солям и удельная производительность, существенную роль играет также конструкция мембранного аппарата. При создании мембранных аппаратов основные усилия направлены на размещение максимальной фильтрующей поверхности в объеме аппарата и создание в нем благоприятных гидродинамических условий разделения, уменьшающих вероятность возникновения застойных зон и предотвращающих выпадения осадка на поверхности мембраны.

Наибольшую фильтрующую поверхность в объеме аппарата обеспечивает использование мембран в форме полого волокна. Разделительные аппараты для фильтрации жидких смесей методами обратного осмоса или нанофильтрации представляют собой цилиндрический корпус, в который помещен мембранный элемент с полым волокном, уложенным на осевую перфорированную трубку и торцовые блоки со стороны выхода фильтрата и концентрата. Разделяемая жидкость под давлением подается через осевую трубку в корпус аппарата. Проникший через стенки полого волокна фильтрат выводится из аппарата по каналам полого волокна, концы которого вклеены в торцовый блок, а концентрат, пройдя между волокнами, выводится с другого конца аппарата. В зависимости от того, как будет построен гидродинамический режим работы аппарата и прежде всего режим омыwania полых волокон в аппарате, во многом зависит эффективность его работы, отсутствие осадкообразования на поверхности полых волокон, срок его службы. Особенно это актуально для нанофильтрации, так как в этом случае разделению подвергается вода, содержащая многокомпонентные загрязнители, склонные в процессе очистки к осадкообразованию.

Известен аппарат, у которого для предотвращения осадкообразования в мембранный элемент с полым волокном помещают цилиндрические вставки из непроницаемого для разделяемой жидкости материала, которые способствуют образованию лабиринтного канала (авт. св. СССР N 1498531, кл. B 01 D 63/02, 1989). При этом подача исходной жидкости осуществляется через перфорацию в осевой трубке, расположенной по всей длине трубки.

При такой конструкции аппарата у блока вывода фильтрата образуются застойная

зона, где не только не уменьшаются, но и усиливается явление осадкообразования. Кроме того, наличие цилиндрических вставок в мембранном элементе, размещенных непосредственно в мембранном элементе, уменьшает количество полых волокон в нем и следовательно площадь фильтрации мембранного элемента.

Наиболее близким к изобретению является разделительный аппарат, который состоит из мембранного элемента с пучком полых волокон, уложенным на перфорированную осевую трубку, который помещен в цилиндрический корпус, но перфорация выполнена не по всей длине, а с одного края трубки и пучок полых волокон снабжен непроницаемым для разделяемой среды кожухом, открывающим пучок полых волокон со стороны, противоположной перфорированному краю трубки. Такая конструкция позволяет избежать образования застойной зоны у блока вывода фильтрата.

Однако недостатком данной конструкции является то, что полые волокна в мембранном элементе расположены под углом к оси аппарата, что возможно только при крестообразной намотке полых волокон в мембранном элементе. В этом случае в месте перехлеста полволоконных мембран неизбежно образуются локальные застойные зоны и увеличивается вероятность осадкообразования. Кроме того, место перехлеста исключается из процесса фильтрации, что уменьшает реальную фильтрующую поверхность аппарата. К тому же при таком способе укладки полых волокон в мембранном элементе увеличивается межволоконный объем (объем в мембранном элементе не заполненный полым волокном), что ухудшает эффективность омыwania полых волокон. Поэтому во втором варианте конструкции аппарата предусмотрено размещение в мембранном элементе проницаемых для разделяемой среды вставок с целью улучшения распределения потока разделяемой смеси и улучшения эффективности омыwania. Однако это, как указывалось выше, уменьшает количество полых волокон в мембранном элементе и площадь фильтрации. Кроме того, это усложняет и удорожает его конструкцию.

Технической задачей изобретения является улучшение гидродинамических условий разделения, исключающих возникновение как застойной зоны у блока фильтрата, так и локальных при упрощении конструкции разделительного аппарата.

Это достигается тем, что укладку полволоконных мембран в мембранном элементе проводят параллельно оси аппарата (осевой трубки); при этом ограниченное суммарное живое сечение отверстий на осевой трубке (перфорация), расположенных в шахматном порядке, величиной 600-900 мм²; плотность упаковки параллельно уложенных полых волокон в мембранном элементе доведена до величины свободного (межволоконного) объема мембранного элемента до величины менее 10%.

Последнее обстоятельство достигается использованием полволоконных нанофильтрационных мембран из ацетата целлюлозы с наружным и внутренним диаметром 280-320 мкм и 80-120 мкм

соответственно, средним размером пор более 0,001 мкм и обладающих селективностью при давлении 1-1,5 МПа по 0,2%-ному раствору сульфата магния более 80% по 15%-ному раствору хлорида натрия в пределах 25-80% и проницаемостью по этому раствору более 6 л/(м²·ч).

На чертеже представлена конструкция предлагаемого аппарата.

Аппарат содержит корпус 1, мембранный элемент, состоящий из кожуха 4 из непроницаемого материала, полых волокон 5, уложенных параллельно на осевой трубке, осевой трубки 6, блока вывода концентрата 7, блока вывода фильтрата 8. Кроме того, 9 перфорация осевой трубки, 10 распределение потоков внутри мембранного аппарата, 2 крышка с отверстиями для выхода фильтрата и концентрата.

Мембранный аппарат работает следующим образом.

Исходная разделяемая жидкость (преимущественно загрязненная вода) под давлением 1-1,5 МПа подается в осевую трубку 6 и через отверстия, расположенные в шахматном порядке (перфорация) у блока вывода фильтрата 8 с суммарным живым сечением 600-900 мм², попадает в мембранный элемент. Причем, диапазон величин живого сечения отверстий сопряжен с удельной производительностью ацетатцеллюлозных полых волокон (более 6 л/м²·ч) и позволяет с одной стороны поддерживать эффективную скорость омывания полых волокон, а с другой предотвратить их повреждение. Далее жидкость, омывая полые волокна, уложенные параллельно оси аппарата, движется также параллельно полым волокнам в направлении от блока вывода фильтрата 8 к блоку вывода концентрата 7. То, что омывающая жидкость движется в мембранном элементе параллельно полым волокнам, которые к тому же не перекрещиваются между собой обеспечивает наиболее эффективный смыв загрязнителей, а следовательно, длительную и стабильную их работу. Кроме того, если величина межволоконного (свободного) объема мембранного элемента не превышает 10% полые волокна сами начинают эффективно распределять потоки и поэтому необходимость введения в мембранный элемент дополнительных или непроницаемых вставок для улучшения распределения потоков отпадает. Это упрощает конструкцию аппарата и увеличивает при прочих равных условиях его фильтрующую поверхность. Под воздействием давления более 50% объема исходной омывающей жидкости (преимущественно 75%), очищаясь, проникает

через стенки полуволоконной мембраны и по ее каналам выводится через блок вывода фильтрата 8 из аппарата, а другая часть, составляющая менее 50% объема (преимущественно 25%), с загрязнителями через зазор между корпусом и блоком вывода концентрата также выводится из аппарата с другой стороны.

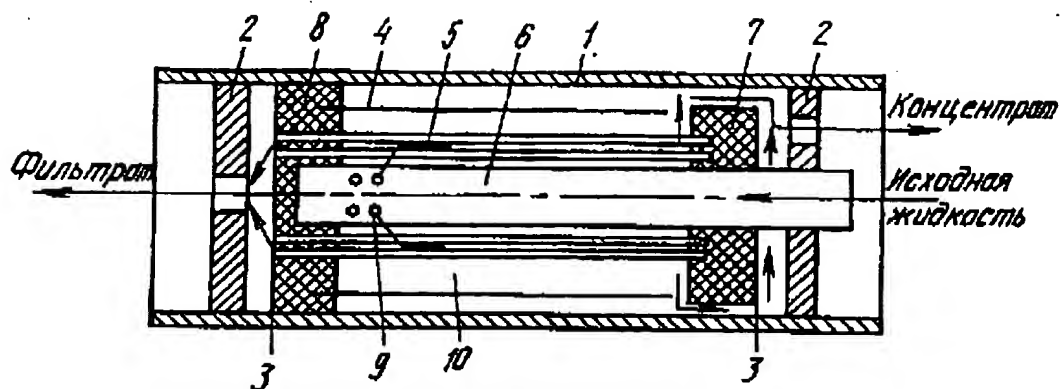
Таким образом, использование мембранного аппарата позволяет обеспечить за счет улучшенного гидродинамического режима разделения, исключаящего возникновение застойных зон, увеличить ресурс работы аппарата при упрощении его конструкции. Особенно предпочтительно его использование для разделения жидких смесей методом нанофильтрации (преимущественно воды), содержащих многокомпонентные загрязнители, склонные в процессе мембранного разделения к осадкообразованию.

Формула изобретения:

Половолоконный мембранный аппарат, включающий цилиндрический корпус с крышками, в одной из которых выполнены отверстия для входа разделяемой жидкости и выхода концентрата, а в другой отверстия для выхода фильтрата, в корпусе размещен мембранный элемент, состоящий из осевой перфорированной с одного края трубки, двух торцевых блоков, установленных на осевой трубке, и полых волокон, концы которых заделаны в торцевые блоки, причем блок со стороны выхода фильтрата герметично установлен в корпусе, а другой со стороны выхода концентрата, имеет зазор с корпусом аппарата, а пучок полых волокон снабжен не проницаемым для разделяемой жидкости кожухом, открывающим его со стороны, противоположной перфорированному краю осевой трубки, отличающийся тем, что в качестве полых волокон, уложенных параллельно оси аппарата, он содержит ацетатцеллюлозные полые волокна со средним размером пор более 0,001 мкм, наружным и внутренним диаметром соответственно 280-320 и 90-120 мкм, обладающие селективностью при давлении 1-1,5 МПа по 0,2%-ному раствору сульфата магния более 80% по 0,15%-ному раствору хлорида натрия в пределах 25-80% и проницаемостью по этому раствору более 6 л/м²·ч, а перфорация в осевой трубке, выполненная в виде отверстий, расположенных в шахматном порядке, имеет суммарное живое сечение в пределах 600-900 мм² и объем межволоконного (свободного) пространства в мембранном элементе не превышает 10%.

RU 2060804 C1

RU 2060804 C1



RU 2060804 C1

RU 2060804 C1

RUSSIAN FEDERATION

State Committee
On Matter of Inventions and Discoveries of the Russian Federation

DESCRIPTION OF INVENTION
Patent No. RU 2 060 804 C1

Int. Cl.⁶: B 01 D 63/02
Filing No.: 93044669/26
Filing Date: September 17, 1993
Publication Date: May 27, 1996

HOLLOW FIBER MEMBRANE APPARATUS

Applicant: "Torn Ltd." Company

Inventors: A. P. Borshchev
E. M. Aizenshtein
N. I. Kokin
L. N. Nechaeva
G. L. Bychkova
S. I. Krupenchenkov
M. S. Kazakov
V. M. Grishkov
Yu. A. Rakhmanin
R. I. Mikhailova

Patent Holder: "Torn Ltd." Company

References Cited: USSR Inventor's Certificate No.
1722212, Cl. B 01 D 63/02, 1992.

(57) Abstract:

FIELD: chemical engineering. SUBSTANCE: favourable hydrodynamic conditions of separation preventing from formation of dead zone are created in apparatus as a result of combination of parallel axis of placement apparatus of hollow-fiber membranes in membranous member, as a result of limiting total open area of perforation in axial pipe by range of 600-900 mm² and of decreasing

interfiber (free) volume in membranous member by the value less than 10%. The apparatus is used for separating liquid mixtures according to method of nanofiltration, water treatment (water softening) in industry. EFFECT: enhanced quality of obtaining ecologically pure drinkable water in homes, excluded sedimentation. 1 dwg

The invention relates to the separation of liquid mixtures with the help of membrane devices based on hollow fiber membranes, in particular to the separation of liquid mixtures by nanofiltration.

The method of nanofiltration, due to the lower degree of removal of dissolved salts from liquids (primarily water) than is the case with reverse osmosis, makes it possible to obtain ecologically complete drinking water without additional conditioning, while satisfying the international standards of WHO (World Health Organization), both with respect to upper and primarily lower limits of salt concentrations in drinking water. For the development of an effective process of membrane separation of liquid mixtures by nanofiltration, the design of the membrane apparatus plays a role, along with the operating characteristics of the membranes that are used, for instance their selectivity for various salts and specific throughput. In the development of membrane devices primary efforts are being aimed at providing maximum filtration surface within the apparatus and creating favorably hydrodynamic separation conditions in it that reduce the probability of dead zones developing and that prevent the formation of a sediment on the surface of the membrane.

The use of membranes in form of hollow fibers provides the greatest filtration surface within the apparatus. Separation devices for filtration of liquid mixtures by reverse osmosis or by nanofiltration consist of a cylindrical housing in which a membrane element that has hollow fiber laid on an axial perforated tube and cylinder-end units at the outlet of the filtrate and the concentrate. The liquid being separated is fed under pressure through the axial tube into the housing of the device. The filtrate penetrating through the walls of the hollow fiber is removed from the device through the channels of the hollow fiber, the ends of which are glued into the cylinder-end unit, while the concentrate, which passes between the fibers, is removed from the other end of the device. The efficiency of the operation of the device, the absence of sedimentation on the surface of the hollow fibers and the useful life of the device are largely dependent on hydrodynamic operating conditions of the device, first of all the regime of liquid passing over the hollow fibers in it. This is especially important for nanofiltration, since in this case water containing multi-component contaminants that tend to form sediments in the treatment process is being subjected to separation.

There is a known device in which, to prevent sedimentation, cylindrical inserts of a material that is impermeable to the liquid being separated are placed in the membrane element with hollow fibers and these inserts contribute to the formation of a labyrinthine channel (USSR Inventor's Certificate No. 1498531, Cl. B 01 D 63/02, 1989). In this case the starting liquid is fed through perforations in an axial tube that is situated along the entire length of the tube.

In this design a dead zone forms at the filtrate outlet unit, and here the phenomenon of sedimentation is not only decreased, but even increased. In addition, the presence of the

cylindrical inserts in the membrane element, which are situated directly in the membrane element, decrease the number of hollow fibers in it and consequently the area of filtration of the membrane element.

Closest to the invention is a separation device that consists of a membrane element with a bundle of hollow fibers laid on a perforated axial tube, which is situated in a cylindrical housing, where the perforations are made not along the entire length, rather only on one edge of the tube, and the bundle of hollow fibers is provided with a casing that is impermeable for the medium being separated and that covers the bundle of hollow fibers on the side opposite to the perforated edge of the tube. This design makes it possible to avoid the formation of a dead zone at the filtrate outlet unit.

However, a shortcoming of this design is that the hollow fibers in the membrane element are arranged at an angle to the axis of the device, which is possible only if there is cross winding of the hollow fibers in the membrane element. In this case local dead zones inevitably form at the point of overlapping of the hollow fibers and there is an increase of the probability of sediment formation. Moreover, the overlap points are eliminated from the filtration process, which reduces the real filtration surface of the device. Moreover, with this method of laying the hollow fibers in the membrane element there is an increase of the space between fibers (the space in the membrane element not filled with hollow fiber), which reduces the efficiency of flow over the hollow fibers. Therefore, in a second variation of the design of the device the placement, in the membrane element, of inserts that are permeable for the medium being separated in the is provided with the goal of improving the distribution of the flow of the mixture being separated and improving the efficiency of flow over it. However, as was pointed out above, this reduces the number of hollow fibers in the membrane element and the filtration area. In addition, this complicates and increases the cost of its construction.

The technical task of the invention is an improvement of the hydrodynamic conditions of separation so as to exclude the development both of a dead zone at the filtrate unit, and of local dead zones while simplifying the design of the separation device.

This is achieved by the fact that the hollow fiber membranes in the membrane element are laid parallel to the axis of the device (of the axial tube); the total live cross section of the holes on the axial tube (perforation), which are arranged in checkerboard fashion, is limited to 600-900 mm²; the packing density of the parallel hollow fibers in the membrane element is such that the free (interfiber) space of the membrane element is a value of less than 10%.

The latter is achieved by using hollow fiber nanofiltration membranes of cellulose acetate with outer diameter of 280-320 μ m and inner diameter of 90-120 μ m, average pore sizes larger than 0.001 μ m and selectivity, at a pressure of 1-1.5 MPa, of more than 80% for a 0.2%

magnesium sulfate solution and in the range of 25-60% for a 15% sodium chloride solution, and that have permeability for this solution of more than $6 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$.

The drawing shows the design of the proposed device.

The device consists of housing 1, membrane elements consisting of jacket 4 of impermeable material, hollow fibers 5, which are laid parallel on the axial tube, axial tube 6, the concentrate outlet unit 7, filtrate outlet unit 8. In addition, the perforations 9 of the axial tube, the distribution of flows within the membrane apparatus 10, and the cover with holes for outlet of filtrate and concentrate 2.

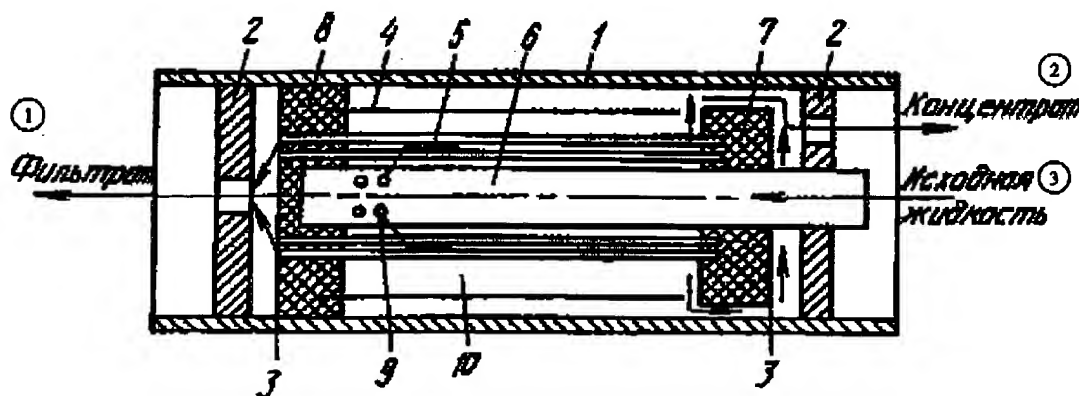
The membrane device operates in the following way.

The initial liquid to be separated (primarily contaminated water) is fed at a pressure of 1-1.5 MPa into axial tube 6 and through the poles arranged in checkerboard fashion (perforation) at the filtrate outlet unit 8, which has a total live section of $600\text{-}900 \text{ mm}^2$, and then goes to the membrane element. The range of live cross section of the holes is connected with the specific throughput of the cellulose acetate hollow fibers (more than $6 \text{ L}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$) and on the one hand makes it possible to maintain an effective rate of flow over the hollow fibers, and on the other hand makes it possible to prevent damage to them. Then the liquid, upon flowing over the hollow fibers laid parallel to the axis of the device also moves parallel to the hollow fibers in the direction from the filtrate unit 8 to the filtrate concentrate unit 7. The fact that the flowing liquid moves in the membrane element parallel to the hollow fibers, which moreover do not overlap each other, provides for the highly effective removal of contaminants and, therefore, lengthy and stable operation. In addition, if the interfiber (free) volume of the membrane element does not exceed 10%, the hollow fibers themselves begin to distribute the flows efficiently and therefore the need to introduce permeable or impermeable inserts into the membrane element to improve the flow distribution disappears. This simplifies the design of the apparatus and, all other conditions equal, increases its filtration surface. Under the effect of pressure more than 50% of the volume of the starting flowing liquid (preferably 75%), being treated, passes through the walls of the hollow fiber membrane and is withdrawn through its channels from the apparatus media filtrate outlet unit 8, while the other part, which makes it less than 50% of volume (preferably 25%), is also discharged from the apparatus from the other end through the gap between the housing and the concentrate outlet unit along with the contaminants.

Thus, the use of the membrane device will make it possible to provide separation that excludes the development of dead zones due to the improved hydrodynamic conditions, to increase the operating life of the device while simplifying its design. Its use to separate liquid mixtures by nanofiltration (primarily water) that contain multi-components contaminants that tend to form sedimentation in the process of membrane separation is especially preferred.

Claim:

A hollow fiber membrane device that consists of a cylindrical housing with covers, in one of which there are holes made for inlet of a liquid that is to be separated and outlet of a concentrate, while in the other there are holes made for outlet of filtrate, a membrane element consisting of an axial tube perforated at one end, to axial end units mounted on the axial tube, and hollow fibers, the ends of which are affixed in the end units is situated in the housing, and the unit is mounted leaktight in the housing in the filtrate outlet end, while the other end on the concentrate outlet end has a gap with the housing of the device, and the bundle of hollow fibers is provided with a jacket that is not permeable for the liquid being separated and that surrounds it on the side opposite to the perforated edge of the axial tube, which is distinguished by the fact that, it contains as hollow fibers laid parallel to the axis of the device, cellulose acetate hollow fibers with average pore size greater than $0.001\ \mu\text{m}$, outside diameter of $280\text{--}320\ \mu\text{m}$ and inside diameter of $90\text{--}120\ \mu\text{m}$, which have selectivity at a pressure of $1\text{--}1.5\ \text{MPa}$ of more than 80% for a 0.2% magnesium sulfate solution and in the range of 25-30% for a 0.15% sodium chloride solution, and have permeability for this solution of more than $6\ \text{L/m}^2\cdot\text{h}$, and the perforation in the axial tube, which is made in the form of holes situated in a checkerboard pattern, has a total live cross section in the range of $600\text{--}900\ \text{mm}^2$ and the volume of interfiber (free) space in the membrane element does not exceed 10%.



Key: 1 Filtrate
 2 Concentrate
 3 Starting liquid